

## Silica and producing method thereof

Publication number: CN1421388

Publication date: 2003-06-04

Inventor: KAN MORI (JP)

Applicant: MITSUBISHI CHEM IND (JP)

Classification:

- International: C01B33/158; C01B33/16; C09C1/30; C01B33/00; C09C1/28;  
(IPC1-7): C01B33/12; C01B33/152; C01B33/157

- European: C01B33/158; C01B33/16; C09C1/30

Application number: CN20021052769 20021127

Priority number(s): JP20010360440 20011127

Also published as:



EP1314695 (A1)  
US2008025900 (A1)  
US2003157011 (A1)  
EP1314695 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1421388

Abstract of corresponding document: **EP1314695**

Silica having a large pore volume and specific surface area, controlled pore properties and also excellent hydrothermal resistance is provided. The silica has the following properties: (a) a pore volume of the silica is larger than 1.6 ml/g and is 3.0 ml/g or less; (b) a specific surface area of the silica is between 100 and 1000 m<sup>2</sup>/g; (c) a mode pore diameter (D<sub>max</sub>) of the silica is 5 nm or more; (d) a value of Q<4>/Q<3> in a solid-state Si nuclear magnetic resonance (hereinafter called solid-state Si NMR) spectrum of the silica is 1.2 or more; (e) the silica is amorphous; and (f) a total content of metal impurities in the silica is 100 ppm or less. The silica can be suitably used in fields which require particularly large pore volume and specific surface area, excellent hydrothermal resistance moreover controlled pore properties, and also the fact that physical properties scarcely change over a long period of time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 33/12



[12] 发明专利申请公开说明书

C01B 33/157 C01B 33/152

[21] 申请号 02152769.5

[43] 公开日 2003 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 1421388A

[22] 申请日 2002.11.27 [21] 申请号 02152769.5

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

[30] 优先权

代理人 王 健

[32] 2001.11.27 [33] JP [31] 360440/2001

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 森 宽

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 二氧化硅及其制造方法

[57] 摘要

提供一种细孔容积和比表面积大、具有可控制的细孔特性、不希望有的金属杂质含量少、且耐水热性等也优良的二氧化硅。该二氧化硅具有以下的特性：(a) 细孔容积大于 1.6ml/g，并且在 3ml/g 以下；(b) 比表面积为 100 ~ 1000m<sup>2</sup>/g；(c) 最频细孔直径(D<sub>max</sub>) 在 5nm 以上；(d) 用固体 Si - NMR 测定的 Q<sup>4</sup>/Q<sup>3</sup> 值在 1.2 以上；(e) 非结晶质；(f) 金属杂质含量在 100ppm 以下。本发明的二氧化硅可适用于要求有特别大的细孔容积及比表面积和优良的耐水热性、同时要求可控制的细孔特性以及长期使用中物性变化小的领域。

1. 一种二氧化硅，其特征在于，具有以下的特性：

- (a) 细孔容积大于  $1.6\text{ml/g}$ ，并且在  $3\text{ml/g}$  以下
- (b) 比表面积为  $100\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$
- (c) 最频细孔直径 ( $D_{\max}$ ) 在  $5\text{nm}$  以上
- (d) 用固体 Si - NMR 测定的  $Q^4/Q^3$  值在 1.2 以上
- (e) 非结晶质
- (f) 金属杂质含量在  $100\text{ppm}$  以下

2. 权利要求 1 所述的二氧化硅，其特征在于，细孔容积为  $1.8\sim 3\text{ml/g}$ 。

3. 权利要求 1 所述的二氧化硅，其特征在于，比表面积为  $200\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 权利要求 1 所述的二氧化硅，其特征在于，最频细孔直径 ( $D_{\max}$ ) 在  $50\text{nm}$  以下。

5. 权利要求 1 所述的二氧化硅，其特征在于，细孔直径在最频细孔直径 ( $D_{\max}$ ) 的  $\pm 20\%$  范围内的细孔容积占全部细孔容积的 50% 以上。

6. 权利要求 1 所述的二氧化硅，其特征在于，金属杂质含量在  $50\text{ppm}$  以下。

7. 权利要求 6 所述的二氧化硅，其特征在于，金属杂质含量在  $10\text{ppm}$  以下。

8. 权利要求 1 所述的二氧化硅，其特征在于，最频细孔直径 ( $D_{\max}$ ) 的微分细孔容积为  $2\sim 40\text{ml/g}$ 。

9. 一种制造二氧化硅的方法，其特征在于，水热处理二氧化硅水凝胶，使得到的浆液成分中的水分含量在 5 重量% 以下后，干燥。

10. 权利要求 9 所述的制造二氧化硅的方法，其特征在于，水解烷氧基硅，对得到的二氧化硅水凝胶进行水热处理，然后与亲水性有机溶剂接触。

11. 权利要求 10 所述的制造二氧化硅的方法，其特征在于，水解烷氧基硅时所用的水量相对于烷氧基硅为 3~20 摩尔倍。

---

12. 权利要求 10 或 11 所述的制造二氧化硅的方法，其特征在于，  
将与亲水性有机溶剂接触后的二氧化硅水凝胶于 100℃ 以下干燥。

## 二氧化硅及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种新型二氧化硅及其制造方法。更具体来说，涉及耐水热性优良、具有狭窄的细孔径分布特性、且具有较大的细孔容积的新型多孔状二氧化硅及其制造方法。

### 背景技术

二氧化硅是以前一直作为干燥剂广泛使用的多孔材料，但近年来其用途扩展到催化剂载体、分离剂、吸附剂等，对应于这些用途扩展，对二氧化硅性能的要求也变得多样化。二氧化硅的性能由二氧化硅的表面积、细孔径、细孔容积、细孔径分布等物性决定，但这些物性很大程度上受到二氧化硅制造条件的影响。

“二氧化硅”表示硅酸酐和水合硅酸两者。硅酸酐举例有石英、鳞石英、方英石、柯石英、超石英(stishovite)、石英玻璃等。水合硅酸举例有将二氧化硅水溶胶凝胶化并干燥得到的所谓非晶态的“硅胶”，此外还有胶态二氧化硅、硅酸盐低聚物、以有机物等为模板形成的如Mobil公司制造：MCM-41类型的二氧化硅(所谓的胶束模板型二氧化硅)等。还有，“硅胶”的原料可以举例有水玻璃和烷氧基硅烷类等。

作为多孔材料—二氧化硅的制造方法，至今广泛为人所知的是将二氧化硅水凝胶水热处理，控制细孔特性的方法等。作为这种二氧化硅水凝胶的原料，广泛使用例如硅酸钠即所谓的水玻璃的方法制得。另外，最近已知的是在模板中使用表面活性剂与二氧化硅制成复合物，从该复合物中除掉表面活性剂等形成细孔等的方法。

在制造最频细孔直径( $D_{max}$ )为5nm以上、尤其是10nm以上、细孔容积大，具体来说超过1.5ml/g的二氧化硅时，一般已知的方法是通过(1)将二氧化硅水凝胶于高温或高pH条件下水热处理，(2)在铸

模中使用表面活性剂与二氧化硅制成复合物，从该复合物中除掉表面活性剂等，形成细孔。

然而，(1)的方法不能得到细孔容积非常大、比表面积也大的二氧化硅。

另外，在使用水玻璃作为二氧化硅水凝胶的制造原料的情况下，因为受到其原料带来的碱金属或碱土金属等杂质的影响，通常导致耐水热性显著降低。也就是说，通过用水蒸汽或热水等处理，存在简单地破坏细孔结构的问题，其使用用途、使用时的环境温度等受限。

相比之下，在使用烷氧基硅作为二氧化硅水凝胶的制造原料的情况下，虽然能降低这种杂质的影响，但是增大细孔容积的尝试还没有作过。(例如 *Colloids Surfaces* 63, 33 (1992))。

另一方面，作为高纯度的多孔二氧化硅的制造方法，已知的有使用有机或无机模板的方法。该方法在细孔分布控制性上优良，能得到先前所述的  $D_{max}$  在 5nm 以上的多孔二氧化硅(胶团模板二氧化硅)。作为例子，可举在铸模中使用表面活性剂与二氧化硅制成复合物，从该复合物中除掉表面活性剂等形成细孔的方法(例如, *Chem. Mater.* 12, 686 - 696 (2000) 和 *Langmuir* 16 (2), 356 (2000) 等)。

按照该制造方法可知，通过使用表面活性剂和有机溶剂的组合，可以得到细孔径分布狭窄、细孔容积也大的材料。然而，该方法得到的二氧化硅存在耐水性不足，并且制造工序复杂，生产性差的问题。

这样，希望开发细孔容积较大、控制细孔径分布狭窄、高纯度并且耐水热性优良的多孔材料，特别是多孔二氧化硅及其制造方法，可是至今也没有提供一种满足可行的多孔二氧化硅及其制造方法。

### 发明内容

鉴于上述课题，本发明的目的在于提供一种多孔二氧化硅及其制造方法，该二氧化硅细孔容积的值大于 1.6ml/g,  $D_{max}$  的值较大，在 5nm 以上，同时，具有受控制的细孔特性，并且耐水热性也优良。

本发明人为了解决上述课题，经锐意研究结果发现，将用烷氧基硅烷类制得的二氧化硅水凝胶水热处理得到多孔二氧化硅时，通过水

热处理后进行特定的处理，能得到细孔容积大、并且具有控制的特性的二氧化硅。具体来说，通过水热处理二氧化硅水凝胶，然后使其与亲水性有机溶剂相接触而控制细孔特性，可以提供工业上生产性优良的具有上述那样的优良特性的新型二氧化硅，进而完成本发明。

也就是说，本发明的要点是涉及一种二氧化硅，其特征在于，具有以下的特性：

- (a) 细孔容积大于  $1.6\text{ml/g}$ ，在  $3\text{ml/g}$  以下
- (b) 比表面积为  $100\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$
- (c) 最频细孔直径 ( $D_{\text{max}}$ ) 在  $5\text{nm}$  以上
- (d) 用固体 Si - NMR 测定的  $Q^4/Q^3$  值在 1.2 以上
- (e) 非结晶质
- (f) 金属杂质含量在  $100\text{ppm}$  以下

另外，本发明其他要点涉及制造二氧化硅的方法，其特征在于，水热处理二氧化硅水凝胶，使得到的二氧化硅的水分含量在 5 重量% 以下后，干燥。

本发明的二氧化硅与现有的二氧化硅相比较，因为耐热性、耐水性等优良，所以稳定性高，并且纯度高。另外，本发明的二氧化硅的制造方法是以烷氧基硅为原料，用较简单的工艺制造控制在所希望的物性范围的二氧化硅。

以下，对本发明进行详细的说明。

### (1) 本发明的二氧化硅的特征

本发明中的二氧化硅是指含水硅酸的二氧化硅。含水硅酸用  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的表示式表示。本发明中，也涉及二氧化硅中所谓的硅胶、胶团模板型二氧化硅等，其效果显著。

本发明的二氧化硅，其特征在于，细孔容积存在于比通常的值大的范围内。具体来说，用氮气吸附·解吸法测定的细孔容积的值比通常  $1.6\text{ml/g}$  还大，其中优选  $1.8\text{ml/g}$  以上，特别优选  $1.85\text{ml/g}$  以上，通常在  $3\text{ml/g}$  以下，其中优选  $2.5\text{ml/g}$  以下，特别优选  $2.4\text{ml/g}$  以下。细孔容积可以用吸附等温线的相对压为 0.98 的氮气吸附量求得。

另外，比表面积的值通常在  $100\text{m}^2/\text{g}$  以上，优选  $200\text{m}^2/\text{g}$  以上，更优选  $300\text{m}^2/\text{g}$  以上，特别优选  $350\text{m}^2/\text{g}$  以上，通常在  $1000\text{m}^2/\text{g}$  以下，优选  $900\text{m}^2/\text{g}$  以下，更优选  $800\text{m}^2/\text{g}$  以下，特别优选  $700\text{m}^2/\text{g}$  以下。比表面积的值用由氮气吸附的 BET 法测定。

更进一步，本发明的二氧化硅，其特征在于，从根据氮气吸附解吸的法测定的等温解吸曲线，标绘用 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Haklenda, J. Amer. Chem. Soc., vol. 73, 373 (1951) 中记载的 BJH 法计算的细孔分布曲线，即对细孔直径  $d$  (nm) 的微分氮气吸附量 ( $\Delta V / \Delta (\log d)$ ， $V$  表示氮气吸附容积)，最频细孔直径 ( $D_{\max}$ ) 为  $5\text{nm}$  以上。上限没有特别的限制，通常在  $50\text{nm}$  以下，优选  $30\text{nm}$  以下。

除此之外，本发明二氧化硅，处于上述最频直径 ( $D_{\max}$ ) 值的  $\pm 20\%$  范围内的细孔总容积通常占全体细孔总容积的  $50\%$  以上，优选在  $60\%$  以上，更优选在  $70\%$  以上。这说明本发明的二氧化硅具有的细孔直径与最频直径 ( $D_{\max}$ ) 附近的细孔一致，也就是说，细孔径的分布极其狭窄。还有，该比值的上限不做特别限制，但一般是  $90\%$  以下。

与此特征相关，本发明二氧化硅用上述 BJH 法计算的最频直径 ( $D_{\max}$ ) 的微分细孔容积  $\Delta V / \Delta (\log d)$  一般为  $2\text{ml/g}$  以上，优选  $3\text{ml/g}$  以上，更优选  $5\text{ml/g}$  以上，通常  $40\text{ml/g}$  以下，优选  $30\text{ml/g}$  以下，特别优选  $25\text{ml/g}$  以下(上式中  $d$  为细孔直径 (nm),  $V$  为氮气吸附容积)。微分细孔容积  $\Delta V / \Delta (\log d)$  处于上述范围的，可以说是与最频直径 ( $D_{\max}$ ) 附近一致的细孔的绝对量极其多。

还有，本发明二氧化硅除了有以上的细孔结构的特征外，优选从其三维结构来看为非晶态，即看不到结晶结构。这意味着用 X 射线衍射分析本发明二氧化硅时，基本上看不到结晶峰。还有，本说明书中不是非晶态的二氧化硅是指，在 X 射线衍射图中在超过 6 埃的位置显示至少一个结晶结构峰的二氧化硅。非晶态二氧化硅与结晶性二氧化硅相比，生产性极其优良。

进一步，关于本发明的二氧化硅的结构，即使用固体 Si - NMR 测

定分析，也能得到具有特征的结果。也就是说，通过固体 Si-NMR 测定，本发明二氧化硅的表示 3 个-OSi 结合的 Si (Q<sup>3</sup>) 与 4 个-OSi 结合的 Si (Q<sup>4</sup>) 的摩尔比 Q<sup>4</sup> / Q<sup>3</sup> 通常在 1.2 以上，优选 1.4 以上。另外，上限值没有特别的限制，通常在 10 以下。为人所知的是，一般来说，该值越高，二氧化硅的热稳定性就越高，从此可判断本发明的二氧化硅有极其优良的稳定性。相比之下，结晶性胶团模板二氧化硅中，Q<sup>4</sup> / Q<sup>3</sup> 值小于 1.2，热稳定性、尤其是水热稳定性差。

Q<sup>4</sup> / Q<sup>3</sup> 值可以用实施例说明中后述的方法进行固体 Si-NMR 测定，根据其结果算出。还有，测定数据的解析（峰位置的决定）是通过如使用高斯函数的波形分离分析等分割各峰抽取的方法进行。

另外，本发明的二氧化硅中除去构成二氧化硅骨架的硅元素外的金属元素（金属杂质）的总计含量通常为 100ppm 以下，优选为 50ppm 以下，更优选为 10ppm 以下，特别优选为 5ppm 以下，最优选 1ppm 以下，这样抑制非常低的范围，二氧化硅的纯度特别高。这样杂质影响小是本发明二氧化硅能够表现优良的高耐热性和耐水性等性质的重要原因之一。

另外，本发明的二氧化硅即使在水中进行加热处理（耐水热试验），细孔特性变化也小，举其作为一个特征。耐水热试验后二氧化硅的细孔特性变化观察关于例如比表面积、细孔容积、细孔径分布等多孔性的物性的变化。例如，对本发明的二氧化硅进行 200℃、6 小时耐水热试验时，优选该试验后的比表面积相对于该试验前的比表面积在 20% 以上（比表面积残存率为 20% 以上）。具有这样特性的本发明的二氧化硅，即使作为例如催化剂载体在长时间的苛刻使用条件下其多孔性的特征也不失去，因而优选。该比表面积的残存率优选 35% 以上，特别优选 50% 以上。

本发明的二氧化硅，即使在该耐水热处理试验后，细孔径分布狭窄的特性的劣化也很小，而且细孔容积变化很小，或者说，具有现有的二氧化硅所不具有的细孔容积增加的特征。

另外，本发明的耐水热试验是在密闭系统内使二氧化硅与特定温

度（200℃）的水接触一定时间（6小时），另外，若本发明的二氧化硅全部存在于水中，可以在密闭系统内全部充满水，还可以在系统内的一部分具有加压下的气相部分，在该气相部分有水蒸汽。此时的气相部分的压力可以在例如60000hPa以上，优选63000hPa以上。另外，特定温度的误差在±5℃以内，其中优选±3℃以内，特别优选±1℃以内。

上述本发明的二氧化硅由以下所述的二氧化硅的制造方法得到。

## （2）本发明的二氧化硅的制造方法

本发明的二氧化硅的制造方法，其特征在于，水热处理二氧化硅水凝胶，使得到的浆液成分中的水分含量在5重量%以下，之后，干燥该二氧化硅。

具体来说，其特征在于，水解烷氧基硅，将得到的二氧化硅水凝胶优选基本上未熟化而进行水热处理，然后使其接触亲水性有机溶剂后干燥，除去二氧化硅中的水分。

二氧化硅水凝胶的制造方法是任意的，可举例如水解硅酸碱金属盐得到二氧化硅水凝胶，或水解烷氧基硅得到二氧化硅水凝胶等。其中，优选水解烷氧基硅得到的二氧化硅水凝胶，因其原料烷氧基硅可以高纯度化，能容易地防止二氧化硅水凝胶中混入杂质。

作为本发明二氧化硅的原料使用的烷氧基硅，举例有三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等具有碳原子数1~4的低级烷基的三或四烷氧基硅烷或它们的低聚物，其中，若使用四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷以及它们的低聚物，特别是四甲氧基硅烷或其低聚物，能得到具有良好的细孔特性的二氧化硅，因而优选。其理由是烷氧基硅通过蒸馏的方法容易提纯，能得到高纯度品，所以适合作为高纯度二氧化硅的原料。烷氧基硅中的属于碱金属或碱土金属的金属元素（金属杂质）的总含量通常在100ppm以下，优选在50ppm以下，更优选在10ppm以下，特别优选在1ppm以下。这些金属杂质的含量可以用与一般的二氧化硅中的杂质含量的测定法相同的方法测定。

本发明中，首先，在水解与缩合工序中，在不存在催化剂条件下，

在水解烷氧基硅的同时缩合所得的二氧化硅水溶胶来形成二氧化硅水凝胶。

烷氧基硅的水解是使用相对于 1 摩尔烷氧基硅，通常为 2 摩尔倍以上，优选 3 摩尔倍以上，特别优选 4 摩尔倍以上，通常为 20 摩尔倍以下，优选 10 摩尔倍以下，特别优选 8 摩尔倍以下的水进行。通过烷氧基硅的水解，生成二氧化硅的水凝胶和醇，生成的二氧化硅水溶胶逐步缩合成为二氧化硅水凝胶。

水解时的温度通常在室温以上、100℃以下，但加压下维持液相时，也可以在更高的温度下进行。水解需要的反应时间依赖于反应液组成（烷氧基硅的种类或与水的摩尔比）和反应温度，因为达到凝胶化的时间不同，所以不能一概而论。该反应时间，为了得到如本发明的二氧化硅那样的有优良细孔特性的二氧化硅，优选水凝胶的破坏应力不超过 6MPa 的时间。

另外，该水解反应系中，可以通过添加作为催化剂的酸、碱、盐类等促进水解。然而，该添加物的使用如后所述，因为引起生成的水凝胶的熟化，所以本发明的硅胶的制造中并不特别优选。

上述的烷氧基硅的水解时，在充分搅拌下进行是重要的。例如使用旋转轴上具备搅拌叶片的搅拌装置时，虽然其搅拌速度（旋转轴的转数）与搅拌叶片的形状、片数、与液体的接触面积等有关，但通常为 30rpm 以上，优选 50rpm 以上。

还有，该搅拌速度如果过快，则槽内生成的飞沫一般会堵塞各种气体管线，或附着在反应器内壁而使热传导恶化，从而有可能影响到对于物性控制重要的温度管理。并且，有时该内壁的附着物会剥离并混入到制品，使品质恶化。从这些理由来看，搅拌速度优选在 2000rpm 以下，更优选 1000rpm 以下。

本发明中，分液的两液相（水相、及烷氧基硅相）的搅拌方法，只要是能够促进反应的方法，则可以使用任意的搅拌方法。其中，作为更好地混合两液相的装置举例有以下①、②的装置。

①：旋转轴与液面垂直或稍微带着角度插入，具有引起上下液体

流动的搅拌叶片的装置。

②：旋转轴方向设置成与两液相的界面大致平行，具有在两液相间引起搅拌的搅拌叶片的搅拌装置。

使用如上述①、②装置时的搅拌叶片转速，以搅拌叶片的周速度（搅拌叶片的前端速度）计，为  $0.05 \sim 10 \text{ m/s}$ ，优选  $0.1 \sim 5 \text{ m/s}$ ，更优选  $0.1 \sim 3 \text{ m/s}$ 。

搅拌叶片的形状和长度等可以任意选择，搅拌叶片举例有螺旋桨型、平叶片型、带角度平叶片型、带螺距平叶片型、平叶片圆盘涡轮型、弯曲叶片型、法厄得拉型、布鲁梅金型等。

叶片的宽度、片数、倾斜角等可以根据反应器的形状、大小、作为目的的搅拌动力适当选择。比如合适的例子是，对于反应器的槽内径（对于旋转轴方向形成垂直面的液相面的最长直径）的叶片宽度（旋转轴方向的叶片长度）的比率（ $b/D$ ）为  $0.05 \sim 0.2$ 、倾斜角（ $\theta$ ） $90^\circ \pm 10^\circ$ 、叶片数  $3 \sim 10$  片的搅拌装置。

其中从搅拌效率和设备保养的角度来看，优选把上述旋转轴设置在反应容器内液面之上、在从该旋转轴延伸的轴的前端部分设有搅拌叶片的构造。

上述烷氧基硅的水解反应中，烷氧基硅水解而生成二氧化硅水溶胶，接着引起该二氧化硅水溶胶的缩合反应，反应液的粘度上升，最终凝胶化而成为二氧化硅水凝胶。

接着，本发明中，作为物性调节工序，基本上不进行熟化而直接进行水热处理，以免由上述水解产生的二氧化硅的水凝胶的硬度上升。水解烷氧基硅会生成松软的二氧化硅的水凝胶。如现有技术那样，对该水凝胶进行稳定的烘焙熟化或干燥、然后实施水热处理的方法，难以制造本发明的二氧化硅。

对上述由水解产生的二氧化硅的水凝胶基本上不进行熟化而直接进行水热处理是指，维持刚刚生成二氧化硅水凝胶之后的松软的状态，直接供于其后的水热处理。

具体来讲，从生成二氧化硅水凝胶的时刻算起，一般优选在 10 小

时以内，其中优选在8小时以内，更优选在6小时以内，特别优选在4小时以内对二氧化硅水凝胶进行水热处理。

还有，工业用机械设备中，有时会把大量生成的二氧化硅水凝胶暂且储藏于筒仓等，随后进行水热处理。这种情况时二氧化硅水凝胶的从生成二氧化硅水凝胶到供于水热处理的时间、所谓放置时间有时会超过上述范围。对于这种情况，为了基本上不发生熟化，可以采取在筒仓内的静置过程中，如不让二氧化硅水凝胶中的液体成分干燥的作法。

具体来讲，比如可以密封筒仓内，调节湿度。还有，也可以在水或其他溶剂中浸泡二氧化硅水凝胶的状态静置二氧化硅水凝胶。

静置时的温度优选尽量低，如优选在50℃以下、更优选在35℃以下、特别优选在30℃以下静置。还有，作为基本上不产生熟化的其他方法举例有，预先控制原料组成调制二氧化硅水凝胶的方法，使二氧化硅水凝胶中的二氧化硅浓度较低。

如果研究基本上不熟化二氧化硅水凝胶而进行水热处理取得的效果和能够得到该效果的理由，认为有如下方面。

首先，熟化二氧化硅水凝胶时，二氧化硅水凝胶全体形成基于-Si-O-Si-结合的宏观网状结构。该网状结构存在于二氧化硅水凝胶全体，水热处理时，该网状结构成为障碍，难以形成中孔。还有，为了降低二氧化硅水凝胶中的二氧化硅浓度，预先控制原料组成得到的二氧化硅水凝胶可以抑制在静置过程中产生的二氧化硅水凝胶的交联的进行。因此，不进行二氧化硅水凝胶的熟化。

因此，本发明中，不熟化二氧化硅水凝胶而进行水热处理是重要的。

向烷氧基硅的水解反应体系中添加酸、碱、盐类等的情况，或严重超过该水解反应温度等的情况会使水凝胶熟化而不优选。还有，水解后的后处理中的水洗、干燥、放置等不应施加必需以上的温度或时间。

进一步，由烷氧基硅水解得到的二氧化硅水凝胶在进行水热处理

前，为了使其平均粒径在 1mm 以下，优选 0.5mm 以下，优选进行粉碎处理等。

按照上述，作为本发明的二氧化硅的制造方法，生成二氧化硅水凝胶之后马上进行水热处理的方法是重要的。但是，关于本发明的制造方法，因为水热处理的二氧化硅水凝胶不熟化较好，所以例如暂时低温下静置后进行水热处理等，在二氧化硅水凝胶生成后马上将其进行水热处理不一定是必要的。

这样，在二氧化硅水凝胶生成后，不马上进行水热处理的情况下，例如可以具体确认二氧化硅水凝胶的熟化状态后进行水热处理。作为具体确认水凝胶的熟化状态的手段是任意的，例如可举参考用后述实施例中所示方法测定的水凝胶的硬度的方法。即，如上所述，通过对破坏应力为通常 6MPa 以下的柔软的状态的水凝胶进行水热处理，可以得到本发明规定物性范围的二氧化硅。该破坏应力其中优选 3 MPa 以下，特别优选 2 MPa 以下。

作为该水热处理的条件，水的状态可以为液体、气体的任何一种，优选使用液体的水进行水热处理。使二氧化硅水凝胶成为浆状。水热处理时，首先，在处理的二氧化硅水凝胶中加入水，水量对于二氧化硅水凝胶的重量通常为 0.1 重量倍以上，优选 0.5 重量倍以上，特别优选 1 重量倍以上，并且通常为 10 重量倍以下，优选 5 重量倍以下，特别优选 3 重量倍以下，制成浆状。然后，将该浆通常在 40℃ 以上，优选 100℃ 以上，其中优选 150℃ 以上，特别优选 170℃ 以上并且通常为 250℃ 以下，优选 200℃ 以下的温度进行通常为 0.1 小时以上，优选 1 小时以上，并且通常为 100 小时以下，优选 10 小时以下的水热处理。若水热处理的温度过低，细孔分布狭窄变难，另外，也存在增大细孔容积的困难。

另外，水热处理使用的水中可以含溶剂。作为溶剂，具体可举例如低级醇类的甲醇、乙醇、丙醇等。例如对水解烷氧基硅烷得到的二氧化硅水凝胶进行水热处理时，该溶剂也可以是由其原料烷氧基硅烷得到的醇类。

热处理所用的水中，这样的溶剂的含量是任意的，优选含量少的。例如，在水热处理上述那样的、水解烷氧基硅烷得到的二氧化硅水凝胶时，水洗该二氧化硅水凝胶，通过将水洗后的二氧化硅水凝胶供于水热反应，即使降低温度达到150℃左右进行水热处理时，也可以制造有优良的细孔特性并且细孔容积大的二氧化硅。另外，即使在含溶剂的水中进行水热处理，通过在200℃左右的温度下进行水热处理，也能容易地制得本发明的二氧化硅。

还有，该水热处理方法也适用于为了制作膜反应器而在粒子、基板、管等基材上形成膜状或层状二氧化硅的材料的情况。另外，也可以使用水解反应的反应器，通过连续变更温度条件来进行水热处理，但因为水解反应和其后的水热处理的最佳条件一般都不同，所以用这样的不重新加入水进行水热处理的方法一般难以得到本发明二氧化硅。

以上水热处理条件中，如果提高温度，存在所得二氧化硅的直径、细孔容积变大的倾向。水热处理温度优选在100~200℃范围。还有，随着处理时间延长，存在所得二氧化硅的比表面积达到一个极大值后缓慢减少的倾向。鉴于以上倾向，需要根据希望的物性值选择适宜的条件，但水热处理的目的在于改变二氧化硅的物性，因此，通常优选比上述水解反应条件还高的高温条件。

另外，为了制造微观结构上均质性优良的本发明的二氧化硅，在水热处理时，为了使反应体系内的温度在5小时内达到目的温度，优选快速升温速度条件。具体来说，在槽内填充处理的情况下，作为从开始升温到达目标温度的平均升温速度，采用0.1~100℃/min，优选0.1~30℃/min，特别优选0.2~10℃/min的范围内的值。

利用热交换器等的升温方法，或加入预先制得的热水的升温方法等，也优选能缩短升温速度的方法。另外，升温速度若在上述范围，也可以阶段性地升温。反应系统内的温度到达目的温度需要长时间的情况下，在升温中二氧化硅水凝胶进行熟化，有可能降低微观结构的均质性。

达到上述目的温度的升温时间优选为4小时以内，更优选为3小时以内。为了缩短升温时间，可以将用于水热处理的水进行预热。

如果把水热处理的温度、时间设定在上述范围以外，则难以得到本发明二氧化硅。例如，水热处理温度过高时，二氧化硅的细孔径、细孔容积变得过大，并且细孔分布也变宽。相反，水热处理温度过低时，生成的二氧化硅交联度低，热稳定性差，细孔分布处不显示峰，或上述固体Si-NMR中的 $Q^4/Q^3$ 值变得极其小。

如果在氨水中进行水热处理，则可以用比在纯水中进行时的更低的温度的条件下得到同样的效果。还有，在氨水中进行水热处理，与在不含氨的水中进行处理相比，最终得到的二氧化硅一般为疏水性。此时，若将水热处理的温度设在30℃以上，优选40℃以上，并且在250℃以下，优选200℃以下的较高温下进行水热处理时，疏水性尤其变强。这里的氨水中的氨浓度优选0.001%以上，特别优选0.005%以上，并且优选10%以下，特别优选5%。

经过上述水热处理得到的二氧化硅含有大量的水。例如，水热处理后的二氧化硅是含有大量水的二氧化硅（例如二氧化硅浆）。本发明的二氧化硅的制造方法中，除去该水很重要。具体来说，使该二氧化硅浆液接触亲水性有机溶剂，用亲水性有机溶剂取代水，然后干燥二氧化硅的操作是最重要的。

关于本发明，通过用亲水性有机溶剂置换二氧化硅中含的水，干燥，可以抑制干燥工序中二氧化硅的收缩，维持二氧化硅大的细孔容积，所以可以得到具有优良细孔特性、并且大的细孔容积的二氧化硅。其理由未定，但认为是由以下的现象引起的。

水热处理后的二氧化硅浆中的液体成分多数是水。该水与二氧化硅表面因为相互有强的相互作用，所以认为从二氧化硅中完全除去水必需大量的能量。

若进行在大量水分存在条件下的干燥工序（例如加热干燥），接受热能的水与未反应的硅烷醇基反应，二氧化硅的结构变化。该结构变化中最显著的变化是二氧化硅骨架的缩合，经缩合后，二氧化硅局

部高密度化。因为二氧化硅骨架具有三维结构，二氧化硅的局部缩合（二氧化硅骨架的高密度化）影响由二氧化硅骨架构成的二氧化硅粒子整体的细孔特性，结果粒子收缩，细孔容积或细孔径收缩。

因此，例如通过用亲水性有机溶剂置换二氧化硅浆中的（含有大量的水）液体成分，除去该二氧化硅浆中的水，可以抑制上述那样的二氧化硅的收缩。

基于上述的考虑，本发明所用的亲水性有机溶剂，只要溶解大量的水，就可以。其中优选分子内极化大的。进一步优选介电常数在15以上的。

关于本发明的二氧化硅的制造方法，为了得到纯度高的二氧化硅，在用亲水性有机溶剂除去水后的干燥工序中，必须除去该亲水性有机溶剂。因此，作为亲水性有机溶剂，优选通过干燥（例如加热干燥、真空·减压干燥等）能容易地除去的低沸点的溶剂。作为亲水性有机溶剂的沸点，优选150℃以下，其中优选120℃以下，特别优选100℃以下。

作为具体的亲水性有机溶剂，可举甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇类，丙酮、甲乙酮、二乙酮等酮类，乙腈等腈类，甲酰胺、二甲基甲酰胺等酰胺类，醛类，醚类等。其中优选醇类或酮类，特别优选甲醇、乙醇、丙醇等低级醇类或丙酮。本发明中，示例的这些亲水性有机溶剂中，可以单独使用1种，也可以使用以任意组合和任意比例混合的2种以上的溶剂。

另外，只要能除去水，也可以在所用的亲水性有机溶剂中含有水。不过，当然优选在亲水性有机溶剂中水分含量少的，通常20%以下，其中优选15%以下，更优选10%以下，特别优选5%以下。

关于本发明的用上述亲水性有机溶剂置换处理时的温度和压力为任意。处理温度通常在0℃以上，优选10℃以上，通常100℃以下，优选60℃以下，处理时的压力在常压、加压、减压均可。

与二氧化硅浆液接触的亲水性有机溶剂的量是任意的。但若使用的亲水性有机溶剂的量过少，与水的置换的进行速度不充分，相反，

过多时与水的置换效率高，但与亲水性有机溶剂的使用量增加相应的效果达到顶点，从经济上看不优选。因此，所用亲水性有机溶剂的量相对于二氧化硅的松体积，通常为0.5~10容量倍。如果用该亲水性有机溶剂的置换操作多次反复地进行，水的置换更确实而优选。

亲水性有机溶剂和二氧化硅浆液的接触方法为任意，可举例如，在搅拌槽中一边搅拌二氧化硅浆，一边添加亲水性有机溶剂的方法，或将从二氧化硅浆中过滤的二氧化硅装入填充塔中，向该填充塔中通入亲水性有机溶剂的方法，另外还有将二氧化硅放入亲水性有机溶剂中浸渍、静置的方法等。

可以在用亲水性有机溶剂置换操作结束后，进行二氧化硅浆液成分中的水分测定。例如，定期采集二氧化硅浆液样品进行水分测定，将水分含量达到通常5%以下，优选4%以下，更优选3%以下的点作为终点。水分测定方法为任意，可举例如卡尔费休法。

用亲水性有机溶剂进行置换操作后，通过分离二氧化硅和亲水性有机溶剂，干燥，可以制造本发明的二氧化硅。作为此时的分离法，可以用现有公知的任意的固液分离方法。也就是说，可以根据二氧化硅粒子的大小，选择例如倾析、离心分离、过滤等方法进行固液分离。这些分离方法可以单独使用一种，还可以使用任意组合的2种以上。

得到的二氧化硅通常在40℃以上，优选在60℃以上，并且通常在200℃以下，优选在120℃以下干燥。干燥方法不做特别限制，可以用间歇式也可以用连续式，并且可以在常压也可以在减压下干燥。其中，通过真空干燥，不仅可以迅速地进行干燥，得到的二氧化硅的细孔容积、比表面积也变大，因而优选。

根据需要，含有来自原料烷氧基硅的碳成分时，通常可以在400~600℃焙烧去除。还有，为了控制表面状态，也可以在最高900℃的温度焙烧。并且可以根据需要进行粉碎、分级，得到作为最终目的的本发明二氧化硅。

### (3) 本发明的二氧化硅的用途

本发明的新型的二氧化硅与现有的二氧化硅比较，因为耐热性、

耐水性优良，所以稳定性高，并且纯度高。另外，按照本发明的二氧化硅的制造方法，得到用以烷氧基硅为原料的较简单的工序，并且控制在所希望物性范围的二氧化硅。

本发明的二氧化硅可以用在现有的二氧化硅的各种用途中，特别是作为催化剂载体、膜反应器等使用时，性能劣化小，能更稳定地长时间使用。

本发明的二氧化硅除有现有的二氧化硅的用途外，在任何用途上性能劣化也小，也能更稳定地长时间使用。其中，作为现有的用途，可举如下的用途。

例如，在用于工业用设备中的制品制造及处理的用途领域中，举例有各种催化剂及催化剂载体（酸碱催化剂、光催化剂、贵金属催化剂等）、废水与废油处理剂、臭气处理剂、气体分离剂、工业用干燥剂、生物反应器、生物分离器、膜反应器等的用途。建材用途中可以举例有调湿剂、隔音与吸音材料、耐火材料、隔热材料等。还有，空调领域的用途中可以举例有去湿空调机用调湿剂、热泵用蓄热剂等。涂料与油墨用途领域中可以举例有消光剂、粘度调节剂、色度调节剂、沉降防止剂、消泡剂、墨水落料防止剂、冲压轮用、墙纸用等用途。树脂用添加剂用途领域中可以举例有薄膜用防粘连剂（聚烯烃薄膜等）、防积垢剂、硅树脂用增强剂、橡胶用增强剂（轮胎用和一般橡胶用等）、流动性改良材料、粉末状树脂的团聚防止剂、印刷适性改良剂、合成皮革或涂层膜用消光剂、粘合剂与粘接带用填充剂、透光性调节剂、防眩性调节剂、多孔性聚合物片材用填料等用途。还有，在造纸用途领域中可以举例有热敏纸用填料（气体附着防止剂等）、喷墨纸图像提高用填料（油墨吸收剂等）、重氮感光纸用填料（感光浓度提高剂等）、描图纸用书写性改良剂、涂层纸用填料（书写性、墨水/油墨吸收性、防粘连性改良剂等）、静电记录用填料等用途。食品用途领域中举例有啤酒用过滤助剂、酱油和清酒和葡萄酒等发酵制品的沉淀剂、各种发酵饮料的稳定化剂（混浊因子蛋白和酵母的去除等）、食品添加剂、粉末食品的团聚防止剂等的用途。医药农药领域

中举例有药品等的压片助剂、粉碎助剂、分散与医药用载体（分散、缓释、释放性改善等）、农药用载体（油状农药载体、水合分散性改善、缓释与释放性改善等）、医药用添加剂（团聚防止剂与粉粒性改良剂等）与农药用添加剂（团聚防止剂与防沉降剂等）等。分离材料领域中举例有色谱法用填充剂、分离剂、fullerene 分离剂、吸附剂（蛋白质、色素、气味等）、脱湿剂等用途。农业用领域中举例有饲料用添加剂、肥料用添加剂。并且作为其他用途，在生活相关领域中举例有调湿剂、干燥剂、化妆品添加剂、抗菌剂、消臭·脱臭·芳香剂、洗涤用添加剂（表面活性剂粉末化等）、研磨剂（牙膏用等）、粉末灭火剂（粉粒性改良剂与团聚防止剂等）、消泡剂、电池隔板等。

尤其本发明二氧化硅与具有同等细孔径的现有二氧化硅相比，其细孔容积及比表面积大，因此具有高吸附与吸收容量，还能够进行精密的细孔控制。所以，在上述举例的用途中能够适用于要求尤其优良的耐热性或耐水热性、同时要求可控制的细孔特性以及在长期使用中物性变化少的领域。

### 实施例

以下，通过实施例对本发明作更详细的说明，但在不超过其要点的条件下，本发明并不限于以下的实施例。

#### (1) 二氧化硅的分析方法：

##### 1-1) 细孔容积、比表面积、微分细孔容积：

用 Quanthachrome 公司制 AS-1 测定 BET 氮气吸附等温线，求出细孔容积、比表面积。具体来讲，细孔容积是采用相对压力  $P/P_0=0.98$  时的值，比表面积是根据  $P/P_0=0.1, 0.2, 0.3$  三个点的氮气吸附量用 BET 多点法算出。还有，用 BJH 法求出细孔分布曲线及最频直径 ( $D_{max}$ ) 时的微分细孔容积。测定的相对压力的各点之间间隔为 0.025。

另外，用水银压入法求算细孔分布曲线和细孔容积时，使用マイクロメトリックス公司制オートポア 9200 型细孔分布测定装置，测定条件设为平衡时间 10 秒，接触角 130 度，表面张力 484dyne/cm，测定压力范围 20 ~ 59500psi。

### 1-2) 粉末 X 射线衍射:

使用理学电机公司制造 RAD-RB 装置, 以  $\text{CuK}\alpha$  射线为射线源进行测定。发散狭缝  $1/2\text{deg}$ , 散射狭缝  $1/2\text{deg}$ , 受光狭缝  $0.15\text{mm}$ 。

### 1-3) 金属杂质含量:

在  $2.5\text{g}$  样品中加入氢氟酸加热干透后, 加水至  $50\text{ml}$ 。用该水溶液进行 ICP 发光分析。钠和钾用火焰法分析。

### 1-4) 固体 Si-NMR 测定:

使用 Bruker 公司制造固体 NMR 装置(“MSL300”)的同时, 使用共振频率  $59.2\text{MHz}$  ( $7.05$  特斯拉)、 $7\text{mm}$  的样品管、CP/MAS (交叉极化/变角旋转) 探针, 进行测定。样品的旋转转速为  $5000\text{rps}$ 。

测定数据的分析( $\text{Q}^4$ 峰位置的决定)是用峰分割抽取各峰的方法进行。具体来讲, 进行使用高斯函数的波形分离分析。该分析可以使用 Thermogalactic 公司制造的波形处理软件“GRAMS386”。

这样, 通过峰分割求出  $\text{Q}^4$ 、 $\text{Q}^3$  各峰的面积, 以此求出其比值( $\text{Q}^4/\text{Q}^3$ )。

### 1-5) 水中热稳定性试验:

在样品中加入纯水调制 40 重量%的浆液。在  $60\text{ml}$  容积不锈钢制微型高压储气瓶内放入约  $40\text{ml}$  上述调制的浆液并密封, 在  $200 \pm 1^\circ\text{C}$  的油浴中浸渍 6 小时。从微型高压储气瓶中取出一部分浆液, 用  $5\text{A}$  滤纸过滤。将滤渣在  $100^\circ\text{C}$  真空干燥 5 小时后, 测定残留样品的比表面积。

## (2) 二氧化硅的制造及评价:

### 实施例 1

#### <水解反应、凝胶化反应>

用玻璃制的上部安装有通大气的水冷凝管的  $5\text{L}$  分离烧瓶(带套管)内加入  $1000\text{g}$  纯水。作为搅拌速度, 以搅拌叶片前端速度  $2.5\text{m/s}$  搅拌, 并用 3 分钟加入  $1400\text{g}$  四甲氧基硅烷。相对于所用的四甲氧基硅烷 1 摩尔, 水的摩尔数(水/四甲氧基硅烷的摩尔比)为 6。向分离烧瓶中的套管内通入  $50^\circ\text{C}$  的温水。继续搅拌, 内容物达到沸点时停止搅拌。继续向套管内通入  $50^\circ\text{C}$  的温水约 0.5 小时, 将生成的溶胶进行凝胶化。

#### <粉碎反应>

然后，迅速取出凝胶，经过有规定目数网眼的尼龙制网粉碎凝胶，得到具有规定的平均粒径的粉体状的二氧化硅水凝胶。

<二氧化硅水凝胶的水洗工序>

将该二氧化硅水凝胶 450g 和水 675g 放入烧杯中，搅拌 10 分钟后，用倾析法进行固液分离。反复该操作总计 3 次。

<水热处理工序>

将该二氧化硅水凝胶和水 500g 放入 1 L 的玻璃制的高压釜中，在表 1 所示温度，进行密闭系统水热处理 3 小时。

<与亲水性有机溶剂的接触处理>

将水热处理得到的二氧化硅用 No. 5A 滤纸过滤，将滤渣放入另一个分离烧瓶中，同时加入无水甲醇 600g，用搅拌叶片于室温缓慢搅拌 1 小时。用倾析法固液分离该浆液，对得到的固体用无水甲醇 600g 再次进行与上述同样的液体置换操作。

加上初次共进行 3 次该操作，用卡尔费休法求得的二氧化硅中的水分含量为 2 重量% 以下。

将这样得到的二氧化硅在 100℃ 下减压干燥至恒重，制得实施例 1 的二氧化硅。

实施例 2~12

如表 1 所示分别变更水/四甲氧基硅烷的摩尔比、二氧化硅水凝胶的平均粒径、水热处理前的二氧化硅水凝胶的水洗工序的有无、水热处理温度以及亲水性溶剂种类外，其他用与上述实施例 1 同样的条件制造二氧化硅，得到实施例 2~12 的二氧化硅（另外，仅实施例 2 在真空下进行用亲水性有机溶剂的置换工序后的干燥。）。

关于制得的实施例 1~12 的二氧化硅，上述分析方法的诸物性如表 1 所示。所有的二氧化硅在粉末 X 射线衍射图中均未出现结晶性的峰，另外，也没发现由于周期性结构引起的低角度侧（ $2\theta \leq 5\text{deg}$ ）的峰。另外，实施例 1 二氧化硅中的金属杂质的含量的检测结果如表 2 所示。所有的金属含量均在检测下限以下。另外，实施例 2~12 二氧化硅的金属杂质的含量因为均与实施例 1 的二氧化硅的值相同，所以省略记

载。进一步，对实施例 2、4、8、10 的二氧化硅进行耐水热试验，测定该试验后的比表面积和细孔容积等。其结果示于表 1。

#### 比较例 1

按照 Chem. Mater. 12, 686 – 696 (2000) 中记载的二氧化硅的制造方法，将该文献记载的老化温度设为 100℃，制造 MCF-3，将其作为比较例 1 的二氧化硅。同实施例 2 对该二氧化硅分析，进行同样的试验。结果示于表 1 和表 2。

#### 比较例 2

使用 CARIACT G-10 (Fuji Silyria 公司制造) 作为比较例 2 的二氧化硅，与实施例 2 同法分析，进行同样的试验。结果示于表 1。

#### 比较例 3

使用 Nipgel CY-200 (日本二氧化硅公司制造) 作为比较例 3 的二氧化硅，与实施例 2 同法分析，进行同样的试验。结果示于表 1。

#### 比较例 4

使用 Carplex BS-306 (盐野义制药公司制造) 作为比较例 4 的二氧化硅，同实施例 2 分析，进行同样的试验。结果示于表 1。

表 1 (之1)

|   | 实施例1 | 实施例2                    | 实施例3                    | 实施例4                    | 实施例5 | 实施例6 |
|---|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------|------|
| 水/烷氧基硅的摩尔比  | 6    | 6                       | 6                       | 6                       | 4    | 10   |
| 二氧化硅水凝胶的平均粒径 (mm)   | 0.3  | 0.3                     | 5                       | 0.3                     | 0.3  | 0.3  |
| 二氧化硅水凝胶的水洗工序的有无<br>(有: ○、无: ×)  | ×    | ×                       | ×                       | ○                       | ○    | ○    |
| 水热处理温度 (℃)  | 150  | 150                     | 150                     | 150                     | 150  | 150  |
| 亲水性有机溶剂   | 甲醇   | 甲醇                      | 甲醇                      | 甲醇                      | 甲醇   | 甲醇   |
| 结晶性峰的有无   | 无    | 无                       | 无                       | 无                       | 无    | 无    |
| 最频直径 ( $D_{max}$ ) [nm]   | 12.5 | 13                      | 15                      | 13.8                    | 13.5 | 15   |
| 最频直径的微分细孔容积 [ml/g]  | 14   | 23                      | 18                      | 16                      | 13   | 10   |
| 比表面积 [ $m^2/g$ ]<br>(括号内为耐水热试验后的值和残存率)                                  | 589  | 669<br>(250)<br>(37%)   | 685<br>(265)<br>(52%)   | 510<br>(265)<br>(52%)   | 519  | 538  |
| 细孔容积 [ml/g]<br>(括号内为耐水热试验后的值和残存率)                                       | 2.01 | 2.34<br>(1.74)<br>(74%) | 2.34<br>(1.97)<br>(98%) | 2.01<br>(1.97)<br>(98%) | 1.75 | 2.02 |
| 直径在 ( $D_{max}$ ) $\pm 20\%$ 范围内的细孔容积的和占全部细孔容积的比例<br>(括号内为耐水热试验后的值和残存率) | 80   | 85 (68)                 | 88                      | 86 (75)                 | 73   | 85   |

表 1 (之2)

|   | 实施例7                    | 实施例8                    | 实施例9                    | 实施例10                 | 实施例11 | 实施例12 |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------|-------|
| 水/烷氧基硅的摩尔比  | 20                      | 6                       | 6                       | 6                     | 10    | 20    |
| 二氧化硅水凝胶的平均粒径 (mm)   | 0.3                     | 0.3                     | 0.3                     | 0.3                   | 0.3   | 0.3   |
| 二氧化硅水凝胶的水洗工序的有无<br>(有: ○、无: ×)  | ○                       | ×                       | ×                       | ○                     | ○     | ○     |
| 水热处理温度 (℃)  | 150                     | 200                     | 200                     | 200                   | 200   | 200   |
| 亲水性有机溶剂   | 甲醇                      | 甲醇                      | 丙酮                      | 甲醇                    | 甲醇    | 甲醇    |
| 结晶性峰的有无   | 无                       | 无                       | 无                       | 无                     | 无     | 无     |
| 最频直径 ( $D_{max}$ ) [nm]   | 14                      | 17.9                    | 19                      | 22.7                  | 24.3  | 25    |
| 最频直径的微分细孔容积 [ml/g]  | 9                       | 11                      | 12                      | 11                    | 17    | 10    |
| 比表面积 [ $m^2/g$ ]<br>(括号内为耐水热试验后的值和残存率)                                  | 516<br>(243)<br>(63%)   | 383<br>(249)<br>(93%)   | 379                     | 268<br>(249)<br>(93%) | 269   | 253   |
| 细孔容积 [ml/g]<br>(括号内为耐水热试验后的值和残存率)                                       | 1.8<br>(1.94)<br>(104%) | 1.87<br>(1.95)<br>(96%) | 1.85<br>(1.78)<br>(96%) | 2.28                  | 2.28  | 1.82  |
| 直径在 ( $D_{max}$ ) $\pm 20\%$ 范围内的细孔容积的和占全部细孔容积的比例<br>(括号内为耐水热试验后的值和残存率) | 67                      | 76<br>(72)              | 80                      | 72<br>(76)            | 88    | 71    |

表 1 (之3)

|   | 比较例1                      | 比较例2                    | 比较例3                    | 比较例4                    |
|---|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 水/烷氧基硅的摩尔比  | -                         | -                       | -                       | -                       |
| 二氧化硅水凝胶的<br>平均粒径 (mm)   | -                         | -                       | -                       | -                       |
| 二氧化硅水凝胶的水<br>洗工序的有无<br>(有: ○、无: ×)  | -                         | -                       | -                       | -                       |
| 水热处理温度 (℃)  | -                         | -                       | -                       | -                       |
| 亲水性有机溶剂   | -                         | -                       | -                       | -                       |
| 结晶性峰的有无   | 有                         | 无                       | 无                       | 无                       |
| 最频直径 ( $D_{max}$ ) [nm]   | 10.9                      | 10.5                    | 5.2                     | 13.5                    |
| 最频直径的微分细<br>孔容积 [ml/g]  | 18                        | 4                       | 2.5                     | 5.5                     |
| 比表面积 [ $m^2/g$ ]<br>(括号内为耐水热试验<br>后的值和残存率)  | 736<br>(235)<br>(32%)     | 413<br>(64)<br>(15%)    | 789<br>(28)<br>(4%)     | 332<br>(77)<br>(23%)    |
| 细孔容积 [ml/g]<br>(括号内为耐水热试验<br>后的值和残存率)   | 2.45<br>(2.09)<br>(84.3%) | 1.12<br>(1.05)<br>(94%) | 0.99<br>(0.89)<br>(90%) | 1.24<br>(1.05)<br>(85%) |
| 直径在 ( $D_{max}$ ) $\pm 20\%$ 范<br>围内的细孔容积的和占<br>全部细孔容积的比例<br>(括号内为耐水<br>热试验后的值和残存率) | 78<br>(38)                | 47<br>(36)              | 44<br>(24)              | 45<br>(38)              |

表 2

| 元素 | 实施例 1 | 比较例 1 |
|----|-------|-------|
| AL | <0.5  | 1     |
| Ca | <0.5  | <0.5  |
| Cr | <0.5  | <0.5  |
| Cu | <0.5  | <0.5  |
| Fe | <0.5  | 1.5   |
| K  | <0.5  | 1.3   |
| Li | <0.5  | <0.5  |
| Mg | <0.5  | <0.5  |
| Mn | <0.5  | <0.5  |
| Na | <0.5  | 12.5  |
| Ni | <0.5  | <0.5  |
| Ti | <0.5  | <0.5  |
| Zn | <0.5  | <0.5  |
| Zr | <0.5  | 2.4   |

从表 1 可知，本发明的多孔硅胶的水热稳定性优良，在各种苛刻的使用条件下，比表面积的残存也很多（也就是减少小），所以能长期维持稳定的性能。

对其理由认为如下。因为例如比较例 1 的二氧化硅，如表 1 所示，经 X 射线衍射分析有结晶性峰的缘故。这显示了二氧化硅分子是高度规则排列的结构。

相比之下，本发明的二氧化硅具有非晶质的特征。由此，认为本发明的二氧化硅对于水热稳定性试验等的外界环境的结构变化小且稳定。

另外，按照本发明的二氧化硅的制造方法得到的二氧化硅即使在这样的水热稳定性试验后，也具有细孔容积几乎不减少，或者说有微小增加的特别优良的性质（实施例4、8、10）。这认为是在耐水热试验那样的苛刻条件下，多孔二氧化硅中产生不伴随整个体积变化的二氧化硅纳米结构排列的再次结构化，结果使二氧化硅纳米结构的密度变高，多孔质二氧化硅中的空间（细孔容积）增加。